




ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Patent number: JP2003249372
Publication date: 2003-09-05
Inventor: SATSUKI MAKOTO; ISHIDA NATSUKO; SUGA SADAJI; FUJIKAWA HISAYOSHI; TAGA YASUNORI
Applicant: HAYASHIBARA BIOCHEM LAB; TOYOTA CENTRAL RES & DEV
Classification:
- international: **H01L51/50; C09K11/06; H01L51/30; H05B33/14; H01L51/50; C09K11/06; H01L51/05; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06**
- european: **H01L51/00M6F; C09K11/06; H01L51/00M6H; H05B33/14**
Application number: JP20020045359 20020221
Priority number(s): JP20020045359 20020221

Also published as:

 E P1489154 (A1)
 W O03070856 (A1)
 US 2005084707 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP2003249372

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a useful organic electroluminescence element luminescent agent and its applications for an organic electroluminescence element aiming at high durability.

SOLUTION: An organic electroluminescence element luminescent agent and the organic electroluminescence element using a specified coumarin derivative, and a display panel and information display equipment using the organic electroluminescence element are provided to achieve the above object.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-249372

(P2003-249372A)

(43) 公開日 平成15年9月5日 (2003.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 5 0	C 0 9 K 11/06	6 5 0
	6 5 5		6 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2002-45359(P2002-45359)

(22) 出願日 平成14年2月21日 (2002.2.21)

(71) 出願人 000153908

株式会社林原生物化学研究所

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
地の1

(72) 発明者 早月 真

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内

(74) 代理人 100108486

弁理士 須磨 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

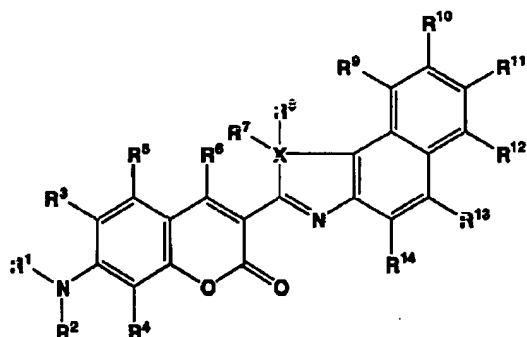
【課題】 高耐久性を目指す有機電界発光素子において有用な有機電界発光素子用発光剤とその用途を提供する。

【解決手段】 特定のクマリン誘導体を用いる有機電界発光素子用発光剤及び有機電界発光素子、さらには、その有機電界発光素子を用いる表示パネル及び情報表示機器を提供することによって上記課題を解決する。

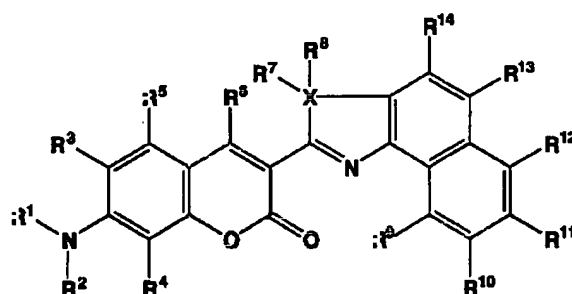
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1又は一般式2のいずれかで表されるクマリン誘導体を含んでなる有機電界発光素子。

【化1】一般式1：



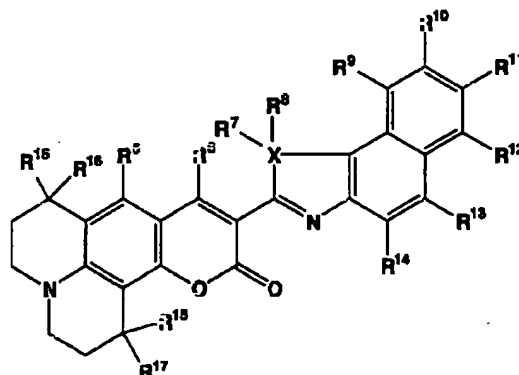
【化2】一般式2：



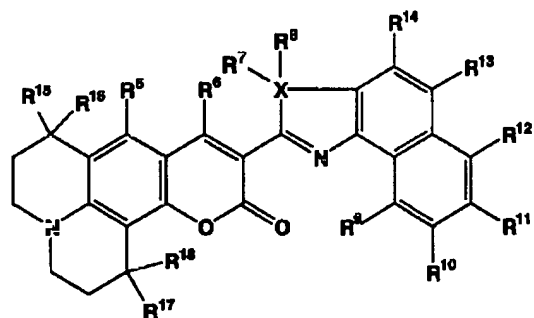
(一般式1及び一般式2において、Xは炭素原子又はヘテロ原子を表す。R¹乃至R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。ただし、R¹及び／又はR²は、それらが結合する窒素原子と、R³又はR⁴が結合する炭素原子とを含んで環状構造を形成することがあり、この場合、R³及び／又はR⁴は見掛け上存在しないこととなる。また、R⁹乃至R¹⁴のいずれかは炭化水素基であるものとし、その炭化水素基は置換基を有していてもよい。ただし、Xが二価又は三価のヘテロ原子である場合には、R⁷及び／又はR⁸は存在しない。)

【請求項2】 クマリン誘導体が一般式3又は一般式4のいずれかで表される請求項1に記載の有機電界発光素子。

【化3】一般式3：



【化4】一般式4：



(一般式3及び一般式4において、Xは一般式1又は一般式2における同様に炭素原子又はヘテロ原子を表す。R⁵乃至R¹⁴は一般式1又は一般式2における同様に水素原子又は適宜の置換基を表し、R⁹乃至R

す。R⁵乃至R¹⁴は一般式1又は一般式2における同様に水素原子又は適宜の置換基を表し、R⁹乃至R

14 のいずれかは炭化水素基であるものとし、その炭化水素基は置換基を有していてもよい。ただし、Xが二価又は三価のヘテロ原子である場合には、R⁷ 及び/又はR⁸ は存在しない。R¹⁵ 乃至R¹⁸ は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。)

【請求項3】 一般式1乃至一般式4のいずれかで表されるクマリン誘導体を発光層用材として用いる請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

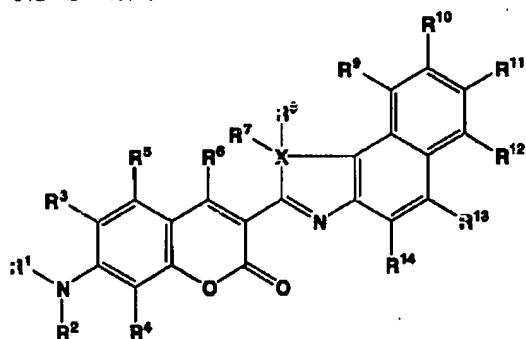
【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いる表示パネル。

【請求項5】 請求項1乃至3のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いる情報表示機器。

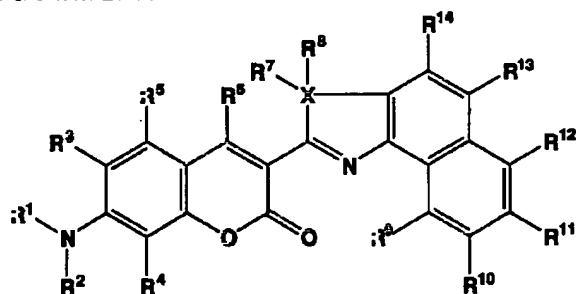
【請求項6】 一般式1又は一般式2のいずれかで表されるクマリン誘導体を含んでなる有機電界発光素子用発

光剤。

【化5】一般式1：



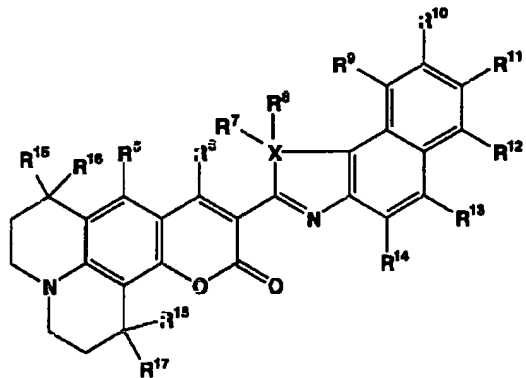
【化6】一般式2：



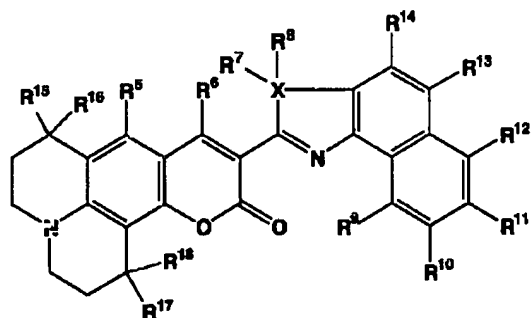
(一般式1及び一般式2において、Xは炭素原子又はヘテロ原子を表す。R¹ 乃至R¹⁴ は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。ただし、R¹ 又は/又はR² は、それらが結合する窒素原子と、R³ 又はR⁴ が結合する炭素原子とを含んで環状構造を形成することがあり、この場合、R³ 及び/又はR⁴ は見掛け上存在しないこととなる。また、R⁹ 乃至R¹⁴ のいずれかは炭化水素基であるものとし、その炭化水素基は置換基を有していてもよい。ただし、Xが二価又は三価のヘテロ原子である場合には、R⁷ 及び/又はR⁸ は存在しない。)

【請求項7】 クマリン誘導体が一般式3又は一般式4のいずれかで表される請求項6に記載の有機電界発光素子用発光剤。

【化7】一般式3：



【化8】一般式4：



(一般式3及び一般式4において、Xは一般式1又は一般式2におけると同様に炭素原子又はヘテロ原子を表す。R⁵ 乃至R¹⁴ は一般式1又は一般式2におけると

同様に水素原子又は適宜の置換基を表し、R⁹ 乃至R¹⁴ のいずれかは炭化水素基であるものとし、その炭化水素基は置換基を有していてもよい。ただし、Xが二価

又は三価のヘテロ原子である場合には、 R^7 及び/又は R^8 は存在しない。 R^{15} 乃至 R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は有機電界発光素子(以下、「有機EL素子」と言う。)に関するものであり、とりわけ、新規なクマリン誘導体を用いる有機EL素子に関するものである。

【0002】情報表示の分野では、有機EL素子が次世代の表示素子として脚光を浴びている。現在、コンピューター端末機やテレビジョン受像機などの比較的大型の情報表示機器においては、主として、ブラウン管が用いられている。しかしながら、ブラウン管は体積、重量ともに大きく、動作電圧が高いため、民生用機器や携帯性を重視する小形の機器には適しない。小形機器には、もっと薄く、軽量のパネル状であって、動作電圧が低く、消費電力の小さいものが必要とされている。現在では、液晶素子が動作電圧が低く、消費電力が比較的小さい点を買われて、多方面で採用されている。しかしながら、液晶素子を用いる情報表示機器は、見る角度によってコントラストが変わるので、ある角度の範囲で読み取らないと明瞭な表示が得られないうえに、通常、バックライトを必要とするので、消費電力がそれほど小さくならないという問題がある。これらの問題を解決する表示素子として登場したのが有機EL素子である。

【0003】有機EL素子は、通常、陽極と陰極との間に発光性化合物を含有する発光層を介挿してなり、その陽極と陰極との間に直流電圧を印加して発光層へ正孔及び電子をそれぞれ注入し、それらを互いに再結合させることによって発光性化合物の励起状態を作出し、その励起状態が基底状態へ戻るときに放出される蛍光や燐光などの発光を利用する発光素子である。有機EL素子は、発光層を形成するに当たって、ホスト化合物として適切な有機化合物を用いるとともに、そのホスト化合物と組み合わせるゲスト化合物(ドーパント)を変更することにより、発光の色調を適宜に変えることができる特徴がある。また、ホスト化合物とゲスト化合物との組み合わせによっては、発光の輝度や寿命を大幅に向上できる可能性がある。そもそも、有機EL素子は自ら発光する素子なので、消費電力を小さくできる利点があり、原理的に

優れた発光素子であると言われている。

【0004】ところが、これまでに提案された有機EL素子は、その多くが耐久性が低く、例えば、振動や高温が不可避の車輛へ搭載するなど、苛酷な環境で用いると、短時間で輝度が低下してしまうという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、高耐久性を目指す有機EL素子において有用な有機EL素子用発光剤とその用途を提供することにある。

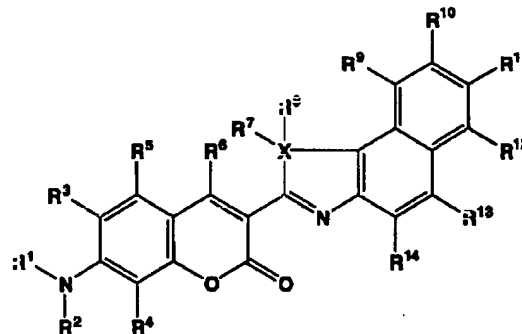
【0006】

【課題を解決するための手段】この課題を解決すべく、本発明者がクマリン誘導体に着目し、鋭意研究し、検索したところ、分子内に、クマリン環と、炭化水素基を1又は複数有するナフタレン環と、そのナフタレン環と縮合してなり、それらのクマリン環及びナフタレン環と電子的に共鳴する複素五員環とを含んでなるクマリン誘導体は、有機EL素子に用いると、色純度の良い可視光を発光し、しかも、その発光は比較的高温においても長時間、安定に持続することを見出した。

【0007】すなわち、この発明は、一般式1又は一般式2のいずれかで表されるクマリン誘導体を含んでなる有機EL素子を提供することによって前記課題を解決するものである。

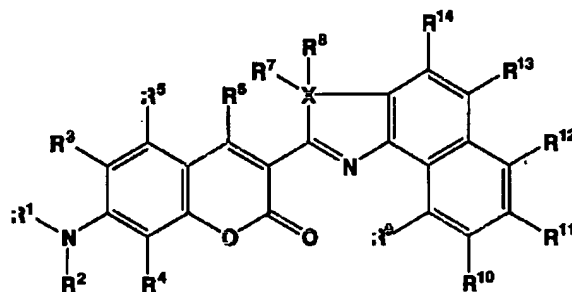
【0008】

【化9】一般式1:



【0009】

【化10】一般式2:



【0010】(一般式1及び一般式2において、Xは炭素原子又はヘテロ原子を表す。R¹乃至R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。ただし、R¹及び／又はR²は、それらが結合する窒素原子と、R³又はR⁴が結合する炭素原子とを含んで環状構造を形成することがあり、この場合、R³及び／又はR⁴は見掛け上存在しないこととなる。また、R⁹乃至R¹⁴のいずれかは炭化水素基であるものとし、その炭化水素基は置換基を有していてもよい。さらに、Xが二価又は三価のヘテロ原子である場合には、R⁷及び／又はR⁸は存在しない。)

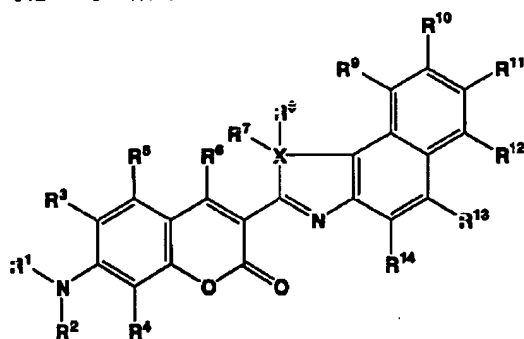
【0011】さらに、この発明は、斯かる有機EL素子を用いる表示パネルを提供することによって前記課題を解決するものである。

【0012】さらに、この発明は、斯かる有機EL素子を用いる情報表示機器を提供することによって前記課題を解決するものである。

【0013】さらに、この発明は、一般式1又は一般式2のいずれかで表されるクマリン誘導体を含んでなる有機EL素子用発光剤を提供することによって前記課題を解決するものである。

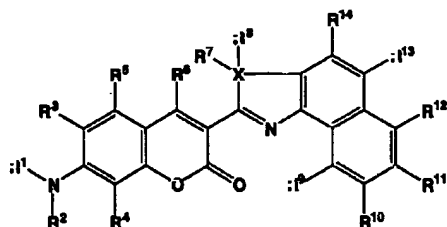
【0014】

【化11】一般式1：



【0015】

【化12】一般式2：



【0016】(一般式1及び一般式2において、Xは炭素原子又はヘテロ原子を表す。R¹乃至R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。ただし、R¹及び／又はR²は、それらが結合する窒素原子と、R³又はR⁴が結合する炭素原子とを含んで環状構造を形成することがあり、この場合、R³及び／又はR⁴は見掛け上存在しないこととなる。また、R⁹乃至R

14のいずれかは炭化水素基であるものとし、その炭化水素基は置換基を有していてもよい。さらに、Xが二価又は三価のヘテロ原子である場合には、R⁷及び／又はR⁸は存在しない。)

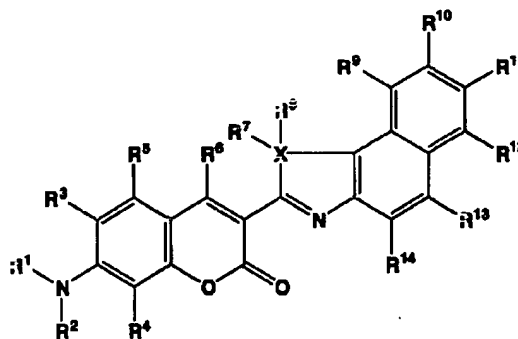
【0017】一般式1及び一般式2で表されるクマリン誘導体は、いずれも、文献未記載の新規な有機化合物である。この発明は、新規な有機化合物の創製と、その産業上有用な性質の発見に基づくものである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態につき説明すると、既述のとおり、この発明は、一般式1又は一般式2のいずれかで表されるクマリン誘導体を用いる有機EL素子に関するものである。

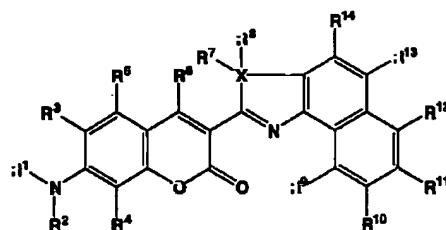
【0019】

【化13】一般式1：



【0020】

【化14】一般式2：



【0021】一般式1及び一般式2において、Xは炭素原子又はヘテロ原子を表す。Xにおけるヘテロ原子としては、通常、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子などの周期律表における第15族又は第16族の原子が選択される。これらの炭素原子及びヘテロ原子のうち、光特性や製造し易さの点で、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましい。

【0022】一般式1及び一般式2におけるR¹乃至R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。R¹乃至R¹⁴における置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロベニル基、1-プロベニル基、2-プロベニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブチニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル

基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテニル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基などの炭素数20までの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプチル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビフェニル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、さらには、これらの組み合わせによる置換基が挙げられる。

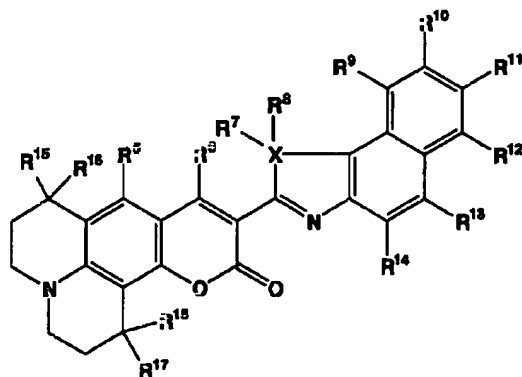
【0023】用途にもよるけれども、 R^1 及び R^2 における置換基としては脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びそれらの組み合わせによる炭化水素基が、また、 R^6 における置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基などの短鎖長脂肪族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基及びシアノ基が好ましく、これらの置換基における水素原子は、その1又は複数がフルオロ基などのハロゲン基によって置換されていてもよい。 R^9 乃至 R^{14} における置換基としては、既述のとおり、そのいずれかは脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はそれらの組み合わせによる炭化水素基であるものとし、このうち、脂肪族炭化水素基、とりわけ、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、イソヘキシル基などの分岐を有する炭素数6までのものが好ましい。 R^7 及び R^8 における置換基としては、 R^1 又は R^2 における同様の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びそれらの組み合わせによる置換基が好ましい。た

だし、Xが二価又は三価のヘテロ原子である場合には、 R^7 及び/又は R^8 は存在しない。なお、 R^3 及び/又は R^4 が結合する炭素原子がピペリジン環、ユロリジン環などの環状構造を形成しない場合、 R^3 及び/又は R^4 は水素原子とするか、あるいは、用途に応じて、上記した置換基から適宜のものを選択すればよい。また、 R^5 としては、製造し易さの点で、水素原子又はヒドロキシ基とするか、用途を勘案しながら、上記したエーテル基及びエステル基から適宜のものを選択する。

【0024】有機EL素子におけるがごとく発光能が重視される用途においては、 R^1 及び R^2 がいずれも脂肪族炭化水素基であって、これらが、それぞれ、 R^3 又は R^4 が結合する炭素原子に結合してユロリジン環を形成してなる一般式3及び一般式4で表されるクマリン誘導体が好ましい。一般式3及び一般式4において、Xは一般式1又は一般式2における同様に炭素原子又はヘテロ原子を表し、また、 R^5 乃至 R^{14} は一般式1又は一般式2における同様に水素原子又は適宜の置換基を表し、 R^9 乃至 R^{14} のいずれかは炭化水素基であるものとする。 R^{15} 乃至 R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子又は脂肪族炭化水素基を表し、このうち、脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などの短鎖長脂肪族炭化水素基が好ましい。一般式3又は一般式4で表されるクマリン誘導体のうち、 R^9 乃至 R^{14} のいずれかが、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、イソヘキシル基などの、分岐を有する脂肪族炭化水素基であるものは、発光能や汎用される有機溶剤における溶解度に優れているばかりではなく、ガラス転移点が高く、その結果として、熱安定性が高いので、高温が不可避の環境においても発光能が減弱し難い特徴がある。

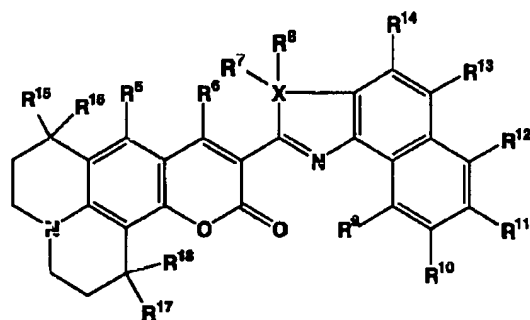
【0025】

【化15】一般式3：



【0026】

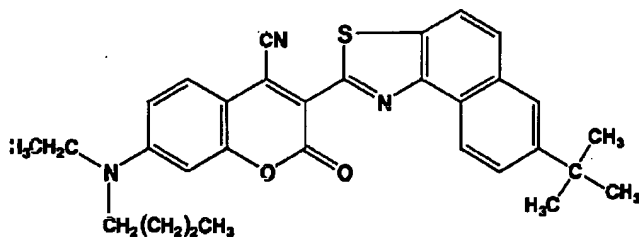
【化16】一般式4：



【0027】この発明で用いられるクマリン誘導体の例としては、例えば、化学式1乃至化学式27で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、波長520nm付近の可視領域、通常、490乃至560nmに蛍光極大などの発光極大を有し、励起すると、青緑色域乃至黄緑色域の可視光を発光する。一般式1又は一般式2で表される一群のクマリン誘導体は、その多くが、従来公知の類縁化合物と比較して、ガラス転移点が130℃以上と有意に高く、例えば、化学式18で表されるクマリン誘導体に見られるがごとく、置換基によっては150℃以上にも達する。なお、この発明によるクマリン誘導体のガラス転移点は、例えば、後記する汎用の示差走査熱量分析（以下、「DSC分析」と略記する。）によって決定することができる。

【0028】

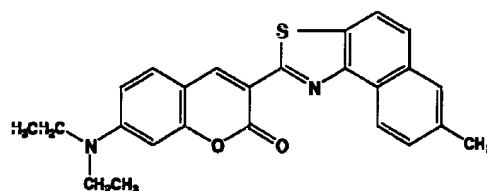
【化17】化学式1：



【0031】

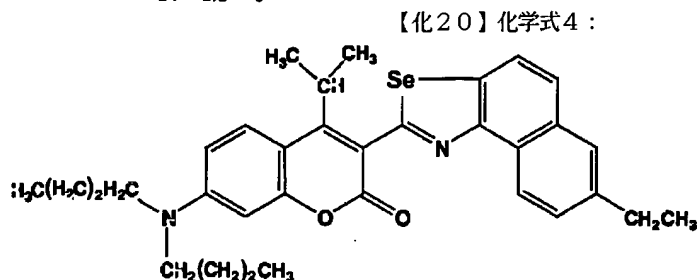
【0029】

【化18】化学式2：



【0030】

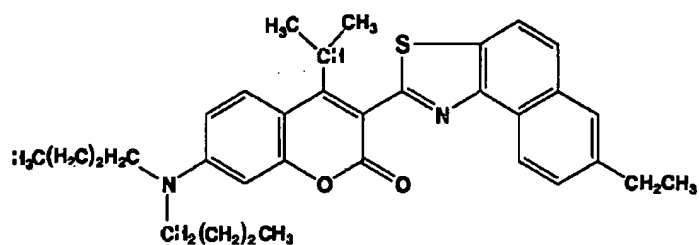
【化19】化学式3：



【化20】化学式4：

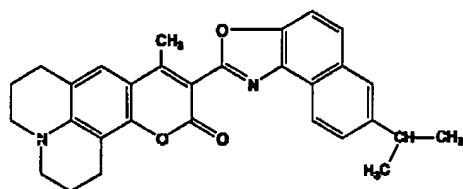
【0032】

【化21】化学式5：



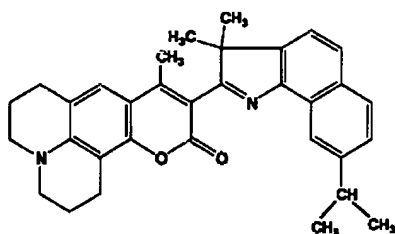
【0033】

【化22】化学式6：



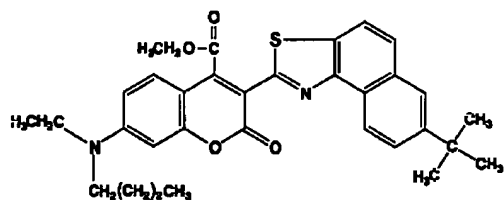
【0034】

【化23】化学式7：



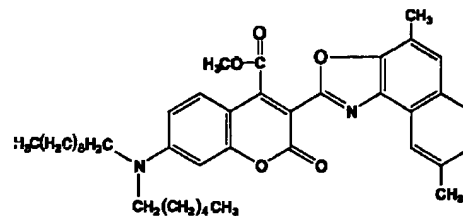
【0035】

【化24】化学式8：



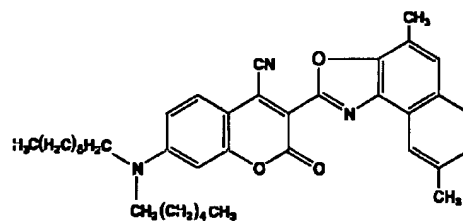
【0036】

【化25】化学式9：



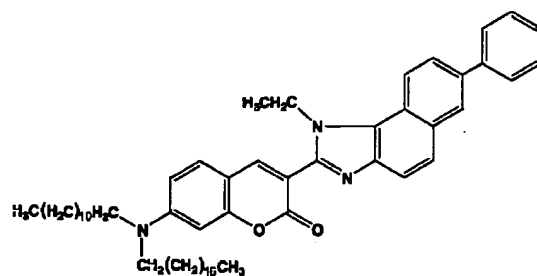
【0037】

【化26】化学式10：



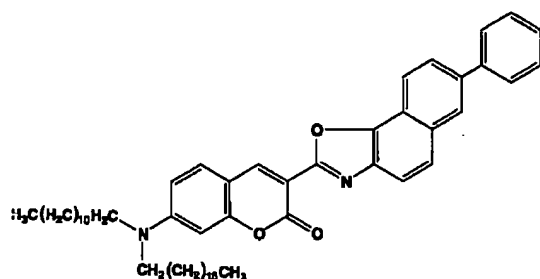
【0038】

【化27】化学式11：



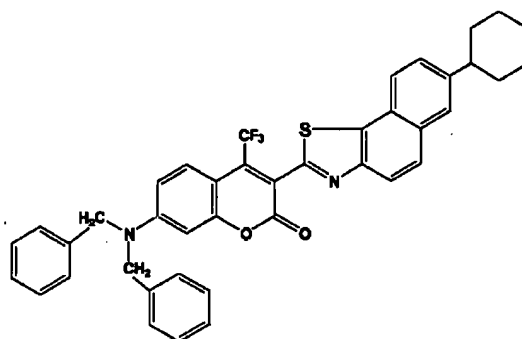
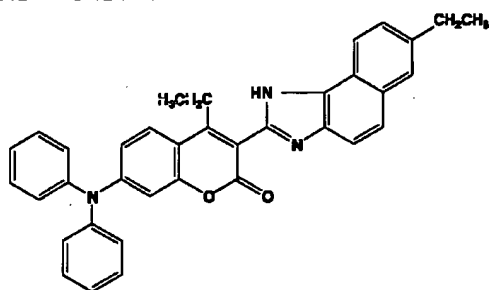
【0039】

【化28】化学式12：



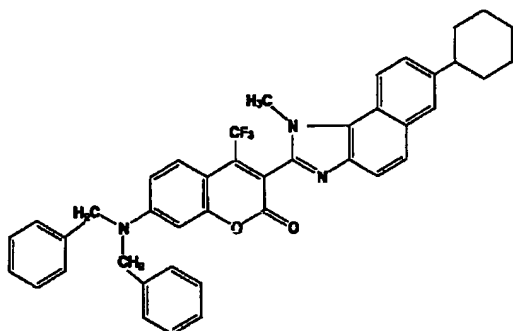
【0040】

【化29】化学式13：



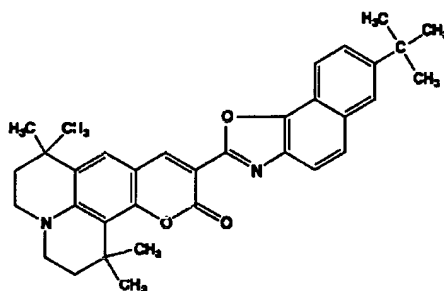
【0041】

【化30】化学式14：



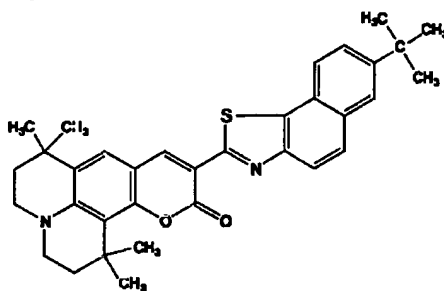
【0044】

【化33】化学式17：



【0045】

【化34】化学式18：

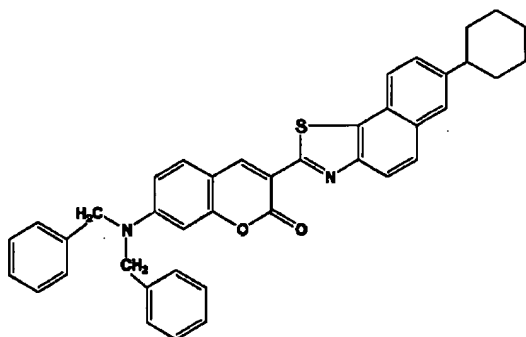


【0046】

【化35】化学式19：

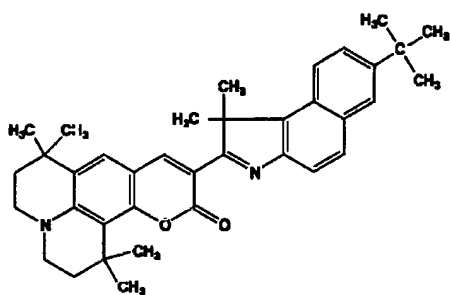
【0042】

【化31】化学式15：

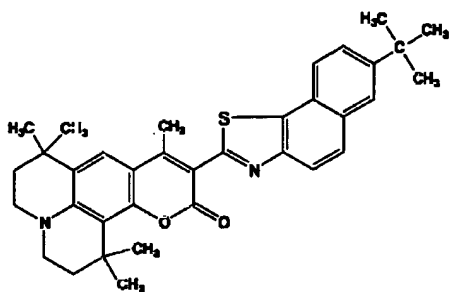


【0043】

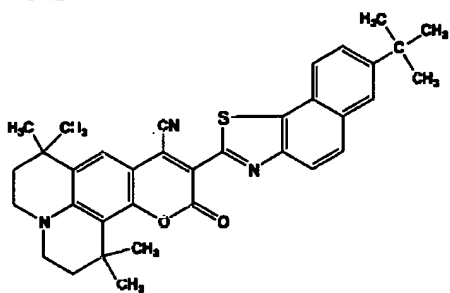
【化32】化学式16：



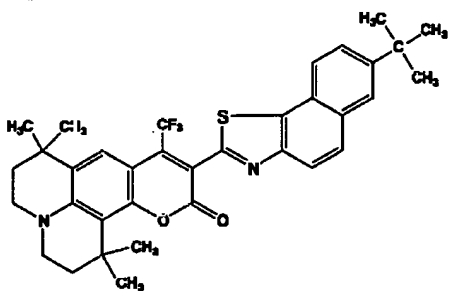
【0047】
【化36】化学式20：



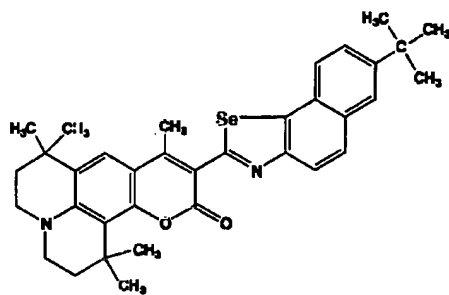
【0048】
【化37】化学式21：



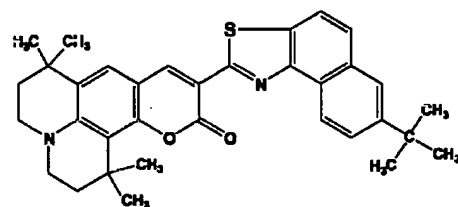
【0049】
【化38】化学式22：



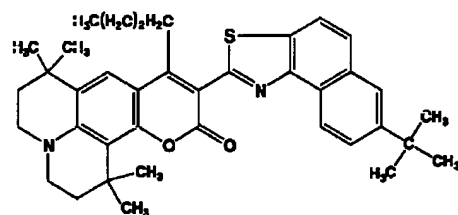
【0050】
【化39】化学式23：



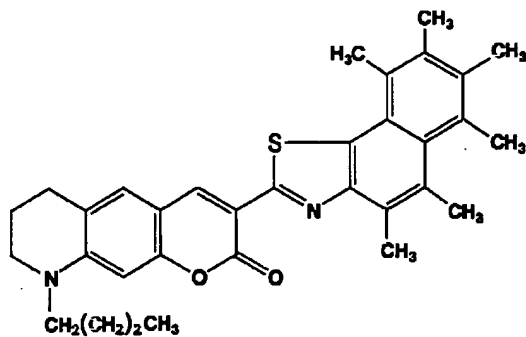
【0051】
【化40】化学式24：



【0052】
【化41】化学式25：

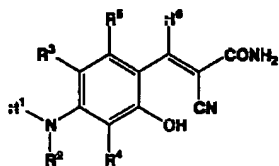


【0053】
【化42】化学式26：

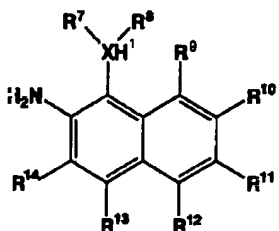


【0054】
【化43】化学式27：

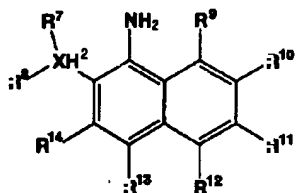
【化4 4】一般式5：



【化45】一般式6：



【化4 6】一般式7：



【0061】溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、0.5乃至5時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることがで

きる。この発明で用いるクマリン誘導体は、この方法によるか、この方法に準じて所望量を得ることができる。なお、一般式5乃至一般式7で表される化合物は、いずれも、類縁化合物を調製するための汎用の方法によって得ることができる。

【0062】斯くして得られるクマリン誘導体は、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、汙過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの方法は適宜組み合わせられて適用される。クマリン誘導体の種類や有機EL素子の用途にもよるけれども、クマリン誘導体は、通常、使用に先立って、例えば、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法により高度に精製しておくのが望ましい。

【0063】このうち、昇華は、1回の操作で高純度の結晶が容易に得られるうえに、操作に伴うクマリン誘導体の損失が少なく、しかも、溶剤が結晶中に取り込まれることがないので、特に優れている。適用する昇華方法は、常圧昇華法であっても減圧昇華法であってもよいが、通常、後者の減圧昇華法が採用される。クマリン誘導体を減圧昇華するには、例えば、適量のクマリン誘導体を昇華精製装置内へ仕込み、装置内を 10^{-2} Torrを下回る減圧、好適には、 10^{-3} Torr以下に保ちながら、クマリン誘導体が分解しないように、できるだけ低い温度、好ましくは、融点を下回る温度で加熱する。昇華精製へ供するクマリン誘導体の純度が比較的低い場合には、不純物が混入しないように、減圧度や加熱温度を加減することによって昇華速度を抑え、また、クマリン誘導体が昇華し難い場合には、昇華精製装置内へ希ガスなどの不活性ガスを通気することによって昇華を促進する。昇華によって得られる結晶の大きさは、昇華精製装置内における凝縮面の温度を加減することによって調節することができ、凝縮面を加熱温度よりも僅かに低い温度に保ち、徐々に結晶化させると比較的大きな結晶が得られる。

【0064】この発明で用いるクマリン誘導体は、既述のとおり、波長520nm付近の可視領域、通常、490乃至560nmに蛍光極大などの発光極大を有し、励起すると青緑色域乃至黄緑色域の可視光を発光し、しかも、ガラス状態で安定な薄膜を形成するうえに、その多くが耐熱性が大いことから、単独又は他の発光性化合物と組み合わせることによって、緑色域の可視光を発光するための有機EL素子用発光剤として極めて有利に用いることができる。この発明でいう有機EL素子とは斯かるクマリン誘導体を用いる電界発光素子全般を意味し、とりわけ、正電圧を印加する陽極と、負電圧を印加する陰極と、正孔と電子とを再結合させて発光を取り出す発光層と、必要に応じて、さらに、陽極から正孔を注

入し輸送する正孔注入／輸送層と、陰極から電子を注入し輸送する電子注入／輸送層と、正孔が発光層から電子注入／輸送層へ移動するのを抑制する正孔ブロック層とを設けてなる単層型及び積層型の有機EL素子が重要な適用対象となる。

【0065】有機EL素子の動作は、周知のとおり、本質的に、電子及び正孔を電極から注入する過程と、電子及び正孔が固体中を移動する過程と、電子及び正孔が再結合し、一重項励起子又は三重項励起子を生成する過程と、その励起子が発光する過程とからなり、これらの過程は単層型及び積層型有機EL素子のいずれにおいても本質的に異なるところがない。しかしながら、単層型有機EL素子においては、発光性化合物の分子構造を変えることによってのみ上記4過程の特性を改善し得るのに対して、積層型有機EL素子においては、各過程において要求される機能を複数の材料に分担させるとともに、それぞれの材料を独立して最適化できることから、一般的には、単層型に構成するよりも積層型に構成する方が所期の性能を達成し易い。

【0066】そこで、この発明の有機EL素子につき、積層型有機EL素子を例に挙げて説明すると、図1はこの発明による積層型有機EL素子の概略図であって、図中、1は基板であり、通常、アルミノ珪酸塩ガラス、アルミノ珪酸ガラス、石英ガラス、ソーダ石灰ガラス、バリウム珪酸ガラス、バリウム珪酸ガラス、珪酸ガラスなどのガラスか、あるいは、アラミド、ポリアクリレート、ポリアリレート、ポリイミド、ポリウレタン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリメチルアクリレート、エポキシ樹脂、フェノール系樹脂、弗素系樹脂、メラミン系樹脂などのプラスチック、アルミナ、シリコン、石英、炭化珪素などのセラミックをはじめとする基板材料を板状、シート状又はフィルム状に形成して用いられ、必要に応じて、これらは適宜積層して用いられる。好ましい基板材料としては、例えば、アルミノ珪酸塩ガラス、アルミノ珪酸ガラス、石英ガラス、珪酸ガラス、バリウム珪酸ガラスなどの、アルカリ含量、熱膨張係数がともに小さく、表面が平滑で傷がなく、研磨し易いフォトリソマスク用ガラスや、隣接する電気伝導膜との親和性に優れ、水分を透過し難い、例えば、アラミド系、エポキシ系、フェノール系、ポリアリレート系、ポリイミド系、ポリエステル系、芳香族ポリエーテル系、ポリオレフィン系、メラミン系、弗素系のプラスチックが挙げられ、シリコンなどの不透明なセラミック材料は透明な電極用材と組み合わせ用いられる。発光の色度を調節する必要があるときには、例えば、基板1の適所にフィルター膜、色度変換膜、誘電体反射膜などの色度調節手段を設ける。

【0067】2は陽極であり、電氣的に低抵抗率であって、しかも、全可視領域に亘って光透過率の大きい金属若しくは電気伝導性化合物の1又は複数を、例えば、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着(CVD)、原子層エピタクシー(ALE)、塗布、浸漬などの方法により、基板1の一侧に密着させて、陽極2における抵抗率が $1\text{ k}\Omega/\square$ 以下、好ましくは、5乃至 $50\Omega/\square$ になるように、厚さ10乃至1,000nm、好ましくは、50乃至500nmの単層又は多層に製膜することによって形成される。陽極2における電気伝導性材料としては、例えば、金、白金、アルミニウム、ニッケルなどの金属、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫と酸化インジウムとの混合系(以下、「ITO」と略記する。)などの金属酸化物、さらには、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする電気伝導性オリゴマー及び電気伝導性ポリマーが挙げられる。このうち、ITOは、低抵抗率のものが容易に得られるうえに、酸などを用いてエッチングすることにより、微細パターンを容易に形成できる特徴がある。

【0068】3は正孔注入/輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、陽極2に密着させて、正孔注入/輸送層用材を厚さ1乃至1,000nmに製膜することによって形成される。正孔注入/輸送層用材としては、陽極2からの正孔注入と輸送を容易ならしめるべく、イオン化電位が小さく、かつ、例えば、 10^4 乃至 10^6 V/cm の電界下において、少なくとも、 $10^{-6}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ の正孔移動度を発揮するものが好ましい。個々の正孔注入/輸送層用材としては、有機E1素子において汎用される、例えば、アリーールアミン誘導体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、スチルベン誘導体、テトラアリーールエテン誘導体、トリアリーールアミン誘導体、トリアリーールエテン誘導体、トリアリーールメタン誘導体、フタロシアニン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、N-ビニルカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポルフィリン誘導体などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組み合わせて用いられる。このうち、芳香族第三級アミンである、例えば、モノアリーールアミン、ジアリーールアミン、トリアリーールアミン、テトラアリーールアミンなどのアリーールアミンの単量体及び多量体が特に好ましい。

【0069】4は発光層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、正孔注入/輸送層3に密着させて、この発明によるクマリン誘導体の1又は複数を厚さ10乃至1,000nm、好ましくは、10乃至200nmに製膜することによって形成される。この発明のク

マリン誘導体は、一重項励起子、三重項励起子などの励起子を形成し易く、しかも、蛍光、燐光などの発光のエネルギー準位が好適であるうえに、いわゆる、発光層用材自身による発光の「濃度消光」を招来し難いことから、単独で発光層を形成しても実用に耐える有機E1素子を得ることができる。ただし、この発明は用途に応じたホスト化合物との併用を決して妨げるものではなく、その場合、この発明のクマリン誘導体と汎用のホスト化合物とを単層又は多層に分離してそれぞれ厚さ1乃至1,000nm、好ましくは、10乃至200nmに製膜することによって発光層4を形成する。ホスト化合物と組み合わせて用いる場合、ホスト化合物に対して、この発明によるクマリン誘導体を等モルまで、通常、0.1乃至10モル%、好ましくは、0.5乃至5モル%用いる。

【0070】この発明によるクマリン誘導体をゲスト化合物として用いる場合、この発明によるクマリン誘導体と組み合わせる他の発光性化合物、すなわち、ホスト化合物としては、有機E1素子に汎用されるキノリノール金属錯体や、例えば、アントラセン、クリセン、コロネン、トリフェニレン、ナフタセン、ナフタレン、フェナントレン、ピセン、ビレン、フルオレン、ペリレン、ベンゾピレンなどの縮合多環式芳香族炭化水素及びそれらの誘導体、クォーターフェニル、1,4-ジフェニルブタジエン、ターフェニル、スチルベン、テトラフェニルブタジエン、ビフェニルなどの環集合式炭化水素及びそれらの誘導体、オキサジアゾール、カルバゾール、ピリダジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾールなどの複素環化合物及びそれらの誘導体、キナクリドン、ルブレン及びそれらの誘導体、さらには、スチリル系のポリメチン色素などが挙げられる。

【0071】好ましいホスト化合物はキノリノール金属錯体であり、この発明でいうキノリノール金属錯体とは、分子内にビリジン残基とヒドロキシ基とを有する、例えば、8-キノリノール類、ベンゾキノリン-10-オール類などの配位子としてのキノリノール類と、そのビリジン残基における窒素原子から電子対の供与を受けて配位子と配位結合を形成する、通常、中心原子としての一価、二価又は三価の、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどの周期律表における第1族、第2族、第12族又は第13族に属する金属若しくはその酸化物からなる錯体一般を意味する。配位子が8-キノリノール類又はベンゾキノリン-10-オール類のいずれかである場合には、それらは置換基を1又は複数有していてもよく、ヒドロキシ基が結合している8位又は10位の炭素以外の炭素へ、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル

基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、イソベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基などのエステル基、さらには、シアノ基、ニトロ基、スルホ基などの置換基が1又は複数結合することを妨げない。キノリノール金属錯体が分子内に2以上の配位子を有する場合、それらの配位子は互いに同じものであっても異なるものであってもよい。

【0072】個々のキノリノール金属錯体としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メトキシ-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,5-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-ブromo-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-スルホニル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-プロピル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキシドなどのアルミニウム錯体、ビス(8-キノリノラート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(5,7-ジクロロ-8-キノリノラート)亜鉛などの亜鉛錯体、ビス(8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(4,

6-ジメチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウムなどのベリリウム錯体、ビス(8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(5,7-ジクロロ-8-キノリノラート)マグネシウムなどのマグネシウム錯体、トリス(8-キノリノラート)インジウムなどのインジウム錯体、トリス(5-クロロ-8-キノリノラート)ガリウムなどのガリウム錯体、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)カルシウムなどのカルシウム錯体が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組み合わせ用いられる。なお、上記したホスト化合物は単なる例示であって、この発明で用いるホスト化合物は決してこれらに限定されてはならない。

【0073】5は電子注入/輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、発光層4に密着させて、電子親和力の大きい有機化合物か、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、カルボジイミド、ジスチリルピラジン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、シラザン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、トリアゾール誘導体、複素環化合物のテトラカルボン酸誘導体、フタロシアニン誘導体、フルオレノン誘導体、発光層4におけると同様のキノリノール金属錯体、さらには、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする電気伝導性オリゴマー又は電気伝導性ポリマーの1又は複数を厚さ10乃至500nmに製膜することによって形成される。複数の電子注入/輸送層用材を用いる場合には、その複数の電子注入/輸送層用材を均一に混合して単層に形成しても、混合することなく、電子注入/輸送層用材ごとに隣接する複数の層に形成してもよい。正孔ブロック層を設けるときには、電子注入/輸送層5の形成に先立って、陽極2におけると同様の方法により、発光層4に密着させて、例えば、2-ビフェニル-4-イル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-[1,3,4]オキサジアゾール、2,2'-ビス[5-(4-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]-1,4-フェニレン]ヘキサフルオロプロパン、1,3,5-トリス-(2-ナフタレン-1-イル)-[1,3,4]オキサジアゾール-5-イル)ベンゼンなどのオキサジアゾール系化合物をはじめとする正孔ブロック用材による薄膜を形成する。正孔ブロック層の厚さは、電子注入/輸送層5の厚さや有機EL素子の動作特性などを勘案しながら、1乃

至100nm、通常、10乃至50nmの範囲に設定する。

【0074】6は陰極であり、通常、電子注入／輸送層5に密着させて、電子注入／輸送層5において用いられる化合物よりも仕事関数の低い（通常、5eV以下）、例えば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、銀、銅、アルミニウム、インジウム、イッテルビウムなどの金属、合金若しくは金属酸化物又は電気伝導性化合物を単独又は組み合わせて蒸着することによって形成する。陰極6の厚さについては特に制限がなく、電気伝導性、製造コスト、素子全体の厚さ、光透過性などを勘案しながら、通常、抵抗率が $1\text{ k}\Omega/\square$ 以下になるように、厚さを10nm以上、好ましくは、50乃至500nmに設定する。なお、陰極6と、有機化合物を含有する電子注入／輸送層5との間に、密着性を高めるために、必要に応じて、例えば、芳香族ジアミン化合物、キナクリドン化合物、ナフタセン化合物、有機シリコン化合物、有機リン化合物などを含んでなる界面層を設けてもよい。また、電子の陰極6から電子注入／輸送層5への移動を容易ならしめるために、陽極2におけると同様の方法により、陰極6における電子注入／輸送層5へ接する側に、例えば、弗化リチウム、酸化リチウムなどのアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物による厚さ0.1乃至2nmの薄膜を形成してもよい。

【0075】このように、この発明の有機EL素子は、基板上に、陽極、発光層及び陰極、さらには、必要に応じて、正孔注入／輸送層、電子注入／輸送層及び／又は正孔ブロック層を隣接する層と互いに密着させながら一体に形成することによって得ることができる。各層を形成するに当たっては、有機化合物の酸化や分解、さらには、酸素や水分の吸着などを最小限に抑えるべく、高真空下、詳細には、 10^{-5} Torr 以下で一貫作業するのが望ましい。また、発光層を形成するに当たっては、あらかじめ、ホスト化合物とゲスト化合物とを所定の割合で混合しておくか、あるいは、真空蒸着における両者の加熱速度を互いに独立して制御することによって、発光層における両者の配合比を調節する。斯くして構築した有機EL素子は、使用環境における劣化を最小限に抑えるべく、素子の一部又は全体を、例えば、不活性ガス雰囲気下で封止ガラスや金属キャップにより封止するか、あるいは、防湿塗料を塗布したり、紫外線硬化樹脂などによる保護膜で覆うのが望ましい。さらには、有機EL素子の構造にもよるけれども、発光層からの発光を効率良く素子外へ取り出すために、必要に応じて、素子内の適所へ、例えば、輪帯板や、一次元若しくは二次元の反射型又は透過型の回折格子などの、素子における発光取出面に対する発光の入射角を変化させる回折手段を単独又は適宜組み合わせて設け、素子内の有機層と無機層との界面、あるいは、発光取出面と大気との界面にお

ける全反射を抑制するようにしてもよい。

【0076】この発明による有機EL素子の使用方法について説明すると、この発明の有機EL素子は、用途に応じて、比較的高電圧のパルス性電圧を間欠的に印加するか、あるいは、比較的低電圧の非パルス性電圧（通常、2乃至50V）を連続的に印加して駆動する。この発明の有機EL素子は、陽極の電位が陰極より高いときにのみ発光する。したがって、この発明の有機EL素子へ印加する電圧は直流であっても交流であってもよく、また、印加する電圧の波形、周期も適宜のものとすればよい。交流を印加すると、この発明の有機EL素子は、原理上、印加する交流の波形及び周期に応じて輝度が増減したり点滅を繰り返す。図1に示す有機EL素子の場合、陽極2と陰極6との間に電圧を印加すると、陽極2から注入された正孔が正孔注入／輸送層3を経て発光層4へ、また、陰極6から注入された電子が電子注入／輸送層5を経て発光層4へそれぞれ到達する。その結果、発光層4において正孔と電子との再結合が生じ、それにより生じた励起状態のクマリン誘導体から目的とする発光が陽極2及び基板1を透過して放出されることとなる。この発明の有機EL素子は、クマリン誘導体や組み合わせるホスト化合物の構造、配合割合にもよるけれども、波長520nm付近の可視領域、通常、490乃至560nmの緑色域に蛍光極大などの発光極大を有する。その発光は、国際照明委員会（CIE）によるxy色度図上において、通常、xが0.2乃至0.5の範囲に、また、yが0.3乃至0.8の範囲にある。

【0077】この発明の有機EL素子は、耐久性に優れているうえに、発光効率が高く、その結果として、輝度を大きくすることが容易なので、発光体や情報を視覚的に表示する情報表示機器において多種多様の用途を有することとなる。この発明の有機EL素子を光源とする発光体は、消費電力が小さいうえに、軽量のパネル状に構成することができるので、一般照明の光源に加えて、例えば、液晶素子、複写装置、印字装置、電子写真装置、コンピューター及びその応用機器、工業制御機器、電子計測装置、分析装置、計器一般、通信装置、医療用電子計測機器、民生用及び業務用の電子機器一般、さらには、車輛、船舶、航空機、宇宙船などに搭載する機器一般、航空機の管制機器、インテリア、看板、標識などにおける省エネルギーにして省スペースな光源又は情報表示素子として極めて有用である。この発明の有機EL素子を、例えば、車輛、船舶、航空機、宇宙船などにおける計測器、コンピューター端末機、テレビジョン受像機、録画機、ゲーム機、時計、計算機、電話機、通信機、カーナビゲーション装置、オシロスコープ、レーダー、ソナー、看板、標識などの情報表示機器における表示手段として用いる場合には、この発明による有機EL素子を単用するか、あるいは、必要に応じて、青色域、緑色域及び／又は赤色域の可視光を発光する他の有機EL

Ｌ素子や、発光の色度、色調を調節するための適宜フィルター類と組合わせつつ、斯界において汎用される単純マトリックス方式やアクティブマトリックス方式の駆動回路を適用して駆動する。

【0078】ところで、この発明によるクマリン誘導体は波長470nm付近の可視領域、通常、440乃至500nmに吸収極大を有し、しかも、分子吸光係数（以下、分子吸光係数を「 ϵ 」と略記することがある。）が 1×10^4 以上、好ましくは、 3×10^4 以上と大きいことから、有機ＥＬ素子における発光層用材としての用途に加えて、有機ＥＬ素子による発光の色度を所望のレベルに調節するための色度調節用材としても有用である。したがって、この発明でいう有機ＥＬ素子とは、特定のクマリン誘導体を発光層用材として含んでなるものと言うにおよばず、それに加えて、発光性化合物による電界発光の色度を調節する目的で、発光層以外の部分において特定のクマリン誘導体を単用したり、光吸収能を有する他の化合物の1又は複数と併用する有機ＥＬ素子全般を包含するものとする。

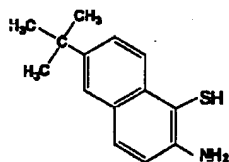
【0079】この発明の実施の形態につき、以下、実施例に基づいて説明する。

【0080】

【実施例1】〈有機ＥＬ素子用発光剤〉反応容器に適量のジメチルスルホキシドをとり、化学式28で表される化合物0.21gと化学式29で表される化合物0.21gとを加え、加熱還流しながら2時間反応させた後、反応混合物を室温まで冷却し、メタノールを適量加えた。析出した結晶を採取し、クロロホルム／酢酸エチル混液を展開溶剤とするカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、化学式18で表されるこの発明のクマリン誘導体の橙色結晶が0.2g得られた。

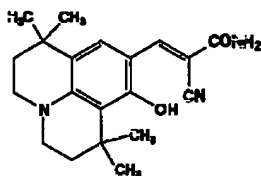
【0081】

【化47】化学式28：



【0082】

【化48】化学式29：



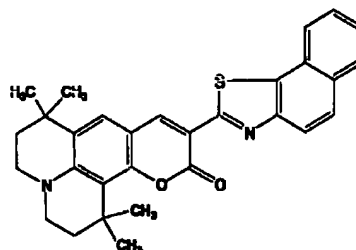
【0083】結晶の一部をとり、常法にしたがって測定したところ、本例のクマリン誘導体は345乃至351℃に融点を示した。また、常法にしたがって塩化メチレ

ン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長491nm及び518nmに吸収極大（ $\epsilon = 5.8 \times 10^4$ ）及び蛍光極大が観察された。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における ^1H -核磁気共鳴スペクトル（以下、「 ^1H -NMRスペクトル」と略記する。）を測定したところ、化学シフト δ （ppm, TMS）が1.37（6H, s）、1.56（9H, s）、1.62（6H, s）、1.79（2H, s）、1.85（2H, s）、3.30（2H, t）、3.39（2H, s）、7.40（1H, s）、7.67（1H, dd）、7.73（1H, d）、7.90（1H, d）、7.91（1H, d）、8.91（1H, s）及び9.02（1H, s）の位置にピークが観察された。

【0084】さらに、結晶の一部をとり、市販のDSC分析装置（商品名『DSC220U型』、セイコーインスツルメンツ株式会社製造）を用い、常法にしたがってDSC分析したところ、151℃にガラス転移点が観察された。併行して、ナフトチアゾール環に炭化水素基を有しない化学式30で表される公知の類縁化合物につき、同様にしてガラス転移点を測定したところ、129℃であった。ちなみに、化学式30で表される公知の類縁化合物は、化学式18で表されるこの発明のクマリン誘導体と比較して、アセトン、クロロホルムなどの有機溶剤における溶解度が有意に小さかったものの、化学式18で表されるこの発明のクマリン誘導体と同様の波長域に発光極大を示した。

【0085】

【化49】化学式30：



【0086】周知のとおり、ガラス転移点は有機化合物の熱安定性を推測する重要な指標の一つであり、ガラス転移点が高いものほど、熱安定性も大きいとされている。上述の実験結果は、分子内に、炭化水素基を1又は複数結合してなる縮合ナフタレン環を有するこの発明のクマリン誘導体が、公知の類縁化合物における望ましい光特性を実質的に変更することなく、耐熱性を著明に改善するものであることを物語っている。

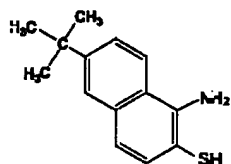
【0087】可視領域に吸収極大と蛍光極大とを有し、励起すると緑色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン誘導体は、有機ＥＬ素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

【0088】

【実施例2】〈有機EL素子用発光剤〉化学式28で表される化合物に代えて化学式31で表される化合物を用いた以外は実施例1の方法に準じて反応させたところ、化学式24で表されるこの発明のクマリン誘導体が得られた。

【0089】

【化50】化学式31：



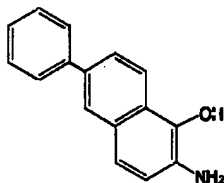
【0090】可視領域に吸収極大と発光極大とを有し、励起すると可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン誘導体は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

【0091】

【実施例3】〈有機EL素子用発光剤〉化学式28及び化学式29で表される化合物に代えて、それぞれ、化学式32及び化学式33で表される化合物を用いた以外は実施例1の方法に準じて反応させたところ、化学式12で表されるこの発明のクマリン誘導体が得られた。

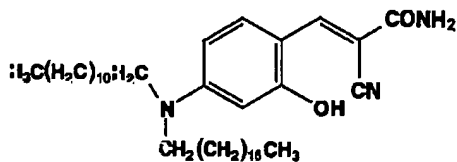
【0092】

【化51】化学式32：



【0093】

【化52】化学式33：



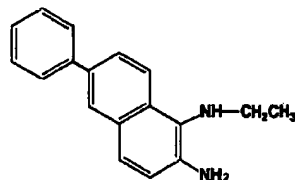
【0094】可視領域に吸収極大と発光極大とを有し、励起すると可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン誘導体は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

【0095】

【実施例4】〈有機EL素子用発光剤〉化学式28及び化学式29で表される化合物に代えて、それぞれ、化学式34及び化学式35で表される化合物を用いた以外は実施例1の方法に準じて反応させたところ、化学式11で表されるこの発明のクマリン誘導体が得られた。

【0096】

【化53】化学式34：



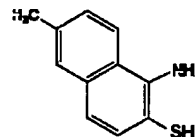
【0097】可視領域に吸収極大と発光極大とを有し、励起すると可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン誘導体は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

【0098】

【実施例5】〈有機EL素子用発光剤〉化学式28及び化学式29で表される化合物に代えて、それぞれ、化学式35及び化学式36で表される化合物を用いた以外は実施例1の方法に準じて反応させたところ、化学式2で表されるこの発明のクマリン誘導体が得られた。

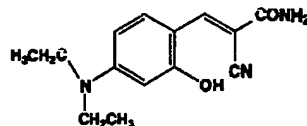
【0099】

【化54】化学式35：



【0100】

【化55】化学式36：



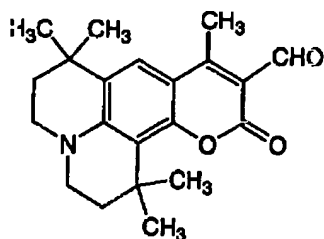
【0101】可視領域に吸収極大と発光極大とを有し、励起すると可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン誘導体は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

【0102】

【実施例6】〈有機EL素子用発光剤〉反応容器にN,N-ジメチルホルムアミド50mlをとり、化学式37で表される化合物13.4gと化学式28で表される化合物11.0gとを加え、加熱還流しながら2時間反応させた後、反応混合物を室温まで冷却し、メタノールを適量加えた。析出した結晶を採取し、クロロホルムを展開溶剤とするカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、化学式20で表されるこの発明のクマリン誘導体の黄橙色結晶が8.0g得られた。

【0103】

【化56】化学式37：



【0104】結晶の一部をとり、常法にしたがって測定したところ、本例のクマリン誘導体は251乃至254℃に融点を示し、実施例1におけると同様にしてDSC分析したところ、131℃にガラス転移点が観察された。また、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長453 nm及び519 nmに吸収極大 ($\epsilon = 4.2 \times 10^4$) 及び蛍光極大が観察された。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における¹H-NMRスペクトルを測定したところ、化学シフト δ (ppm, TMS) が1.37 (6H, s)、1.50 (9H, s)、1.57 (6H, s)、1.78乃至1.87 (4H, m)、3.11 (3H, s)、3.25乃至3.29 (2H, m)、3.34乃至3.38 (2H, m)、7.57 (1H, s)、7.66 (1H, dd)、7.75 (1H, d)、7.89乃至7.94 (2H, m) 及び8.84 (1H, s) の位置にピークが観察された。

【0105】可視領域に吸収極大と蛍光極大とを有し、励起すると緑色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン誘導体は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

【0106】

【実施例7】〈有機EL素子用発光剤〉実施例1乃至実施例6の方法により得た6種類のクマリン誘導体のいずれかを水冷式昇華精製装置内へ仕込み、常法にしたがって、装置内を減圧に保ちながら加熱することによってそれぞれ昇華精製した。

【0107】本例のクマリン誘導体は、いずれも、高純度の発光性有機化合物を必要とする有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

【0108】なお、この発明で用いるクマリン誘導体は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、例えば、上記以外の化学式1乃至化学式27で表されるものを含めて、いずれも、実施例1乃至実施例7の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を得ることができる。

【0109】

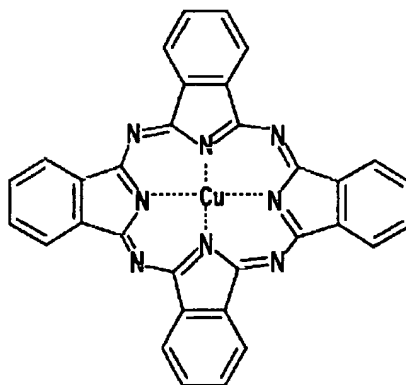
【実施例8】〈有機EL素子〉この発明による有機EL素子用発光剤を用い、図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。すなわち、常法にしたがって、臭化水素酸によりパターン化した厚さ160 nmの透明ITO電極を有するガラス製基板を有機アルカリ洗浄剤、純

水、アセトン及びエタノールを用いて順次超音波洗浄し、乾燥し、紫外線オゾンによりITO電極表面の有機物を除去した後、真空蒸着装置における前処理室内へ移した。前処理室内を 1×10^{-6} Torrまで減圧した後、アルゴン/酸素混合気を 1×10^{-2} Torrまで導入し、ITO電極表面をプラズマ処理することによって陽極2としてのITO電極を有する清浄な基板1を得た。

【0110】基板1を 5×10^{-7} Torrまで減圧した真空蒸着装置の有機蒸着室内へ移し、陽極2としてのITO電極へ有機膜形成用マスクを装着した後、カーボン坩堝を加熱して、基板1におけるITO電極を有する側に、正孔注入/輸送層用材として、化学式38で表される銅フタロシアニンと化学式39で表されるトリフェニルアミン四量体(以下、「TPTE」と略記する。)とをこの順序でそれぞれ厚さ10 nm及び50 nmまで蒸着して正孔注入/輸送層3を形成した。引き続き、発光層用材として、実施例1又は実施例6の方法により得た化学式18又は化学式20で表されるこの発明のクマリン誘導体のいずれかと、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを重量比0.5:100乃至1:100の範囲になるように厚さ20 nmまで共蒸着して正孔注入/輸送層3に密着する発光層4を形成した後、さらに、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを厚さ40 nmまで蒸着して、発光層4に密着する電子注入/輸送層5を形成した。

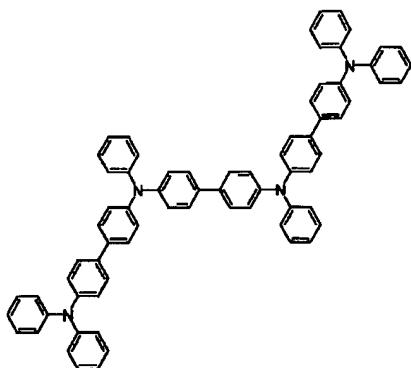
【0111】

【化57】化学式38:



【0112】

【化58】化学式39:



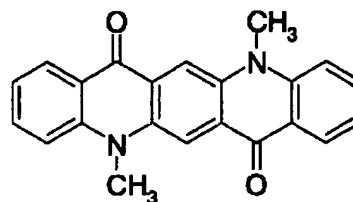
【0113】その後、基板1を真空蒸着装置における金属蒸着室内へ移し、弗化リチウム及びアルミニウムをこの順序でそれぞれ厚さ0.5nm及び150nmまで蒸着して、電子注入／輸送層5へ密着する陰極6を形成した後、窒素雰囲気下で、素子全体をガラス板及び紫外線硬化樹脂により封止して有機EL素子を得た。

【0114】別途、比較のために、この発明のクマリン誘導体に代えて、化学式40で表されるキナクリドン化合物(N,N'-ジメチルキナクリドン)を用いた以外

は上記と同様にして有機EL素子を作製し、対照とした。ちなみに、化学式40で表されるキナクリドン化合物は、実用的な発光特性と耐久性とを有し、緑色発光素子における代表的な発光層用材の一つである。斯くして得られた3種類の有機EL素子につき、常法にしたがって電界発光特性及び寿命(初期輝度が半減する駆動時間)をそれぞれ測定した。なお、寿命の測定に当って、室温で測定する場合の初期輝度は4,000cd/m²に、また、85℃で測定する場合の初期輝度は3,600cd/m²にそれぞれ設定した。結果を表1に示す。

【0115】

【化59】化学式40:



【0116】

【表1】

発光層用材	発光極大波長 (nm)	色座標 (x, y)	発光輝度 (cd/m ²)	電力効率 (lm/W)	電流効率 (cd/A)	寿命(時間)		備 考
						室温	85℃	
化学式18	528	(0.33, 0.61)	1,231	5.6	11.2	290	44	本発明
化学式20	529	(0.33, 0.61)	1,361	6.6	12.4	240	10	本発明
化学式40	544	(0.38, 0.56)	798	4.3	7.3	280	32	対 照

【0117】表1に見られるとおり、本例の有機EL素子も対照の有機EL素子も、ともに、波長530nm付近の緑色域に発光極大を有していた。本例の有機EL素子は、いずれも、発光の半値幅が65乃至70nmと狭く、CIEによるxy色度図上における色座標も、xが0.33、yが0.61と、対照の有機EL素子における色座標の、xが0.38、yが0.56と比較して、色純度において明らかに勝っていた。

【0118】本例の有機EL素子は、いずれも、直流電圧を印可すると、3V前後から発光し、10Vで20,000cd/m²を超え、14V付近で最高輝度の130,000cd/m²に達した。表1に見られるとおり、本例の有機EL素子は、室温において、電流密度11mA/cm²で定電流駆動すると1,200乃至1,400cd/m²もの高い発光輝度を示し、その結果として、電力効率及び電流効率も、それぞれ、約61lm/W及び11乃至12cd/Aと著しく高かった。これに対して、対照の有機EL素子は、同様に駆動すると、発光輝度が800cd/m²弱と、本例の有機EL素子に遠くおよばず、電力効率及び電流効率も、それぞれ、4.3lm/W及び7.3cd/Aと低かった。

【0119】寿命についてみると、表1に見られるとおり、本例の有機EL素子は、初期輝度を4,000cd/m²に設定して室温で定電流駆動すると、200時間

を超える長寿命を示し、駆動時間が100時間を超えても、ダークスポットなどの非発光部分は観察されなかった。さらに、初期輝度を3,600cd/m²に設定して85℃で定電流駆動しても、寿命は10乃至44時間と著しく長かった。これに対して、対照の有機EL素子は、同様に試験したところ、室温における寿命は本例の有機EL素子とほぼ同等であったものの、85℃における寿命は32時間と、化学式18で表されるクマリン誘導体を用いる本例の有機EL素子と比較して明らかに短かった。これらの結果から、実用輝度である300cd/m²における本例の有機EL素子の寿命は11,000乃至14,000時間と推定され、実用上全く支障がないものであった。ちなみに、化学式40で表される化合物を用いる有機EL素子の寿命は、輝度300cd/m²において13,000時間と推定された。また、85℃において実用輝度である300cd/m²における、対照の有機EL素子の寿命が800時間と推定されたのに対して、化学式18で表されるクマリン誘導体を用いる本例の有機EL素子の寿命は1,100時間と推定され、対照のものより有意に長く、高温に対する耐久性の大きいことが窺われた。

【0120】これらの事実は、この発明の有機EL素子が色純度の良い緑色発光素子として有用であることとともに、この発明のクマリン誘導体を用いることによ

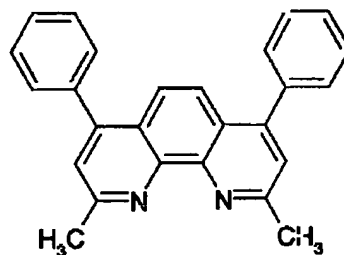
て、苛酷な使用環境に耐え得る、長寿命にして高輝度、高効率の有機EL素子を実現できることを物語っている。

【0121】

【実施例9】〈有機EL素子〉実施例8におけると同様にして調製した清浄な基板1を 5×10^{-7} Torrまで減圧した真空蒸着装置の有機蒸着室内へ移し、陽極2としてのITO電極へ有機膜形成用マスクを装着した後、カーボン坩堝を加熱して、基板1におけるITO電極を有する側に、正孔注入／輸送層用材として、化学式38で表される銅フタロシアニンとTPTEとをこの順序でそれぞれ厚さ10nm及び30nmまで蒸着して正孔注入／輸送層3を形成した。引き続き、発光層用材として、実施例1又は実施例6の方法により得た化学式18又は化学式20で表されるこの発明のクマリン誘導体のいずれかとTPTEとを重量比1:100で厚さ20nmまで共蒸着して正孔注入／輸送層3に密着する発光層4を形成した後、さらに、真空蒸着により、隣接する層と密着させながら、化学式41で表されるフェナントロリン化合物による厚さ20nmの正孔ブロック層と、トリス(8-キノリラート)アルミニウムによる厚さ40nmの電子注入／輸送層5をこの順序で形成した。

【0122】

【化60】化学式41:



【0123】その後、基板1を真空蒸着装置における金属蒸着室内へ移し、弗化リチウム及びアルミニウムをこの順序でそれぞれ厚さ0.5nm及び150nmまで蒸着して陰極6を形成した後、窒素雰囲気下で、素子全体をガラス板及び紫外線硬化樹脂により封止して有機EL素子を得た。

【0124】別途、比較のために、この発明のクマリン誘導体に代えて、化学式40で表されるキナクリドン化合物を用いる有機EL素子を作製し、対照とした。結果を表2に示す。

【0125】

【表2】

発光層用材	発光極大波長 (nm)	色座標 (x, y)	発光強度 (cd/m ²)	電力効率 (lm/W)	電流効率 (cd/A)	寿命(時間)		備 考
						室温	85℃	
化学式18	520	(0.34, 0.60)	1,157	4.7	10.5	2.2	-	本発明
化学式20	522	(0.34, 0.60)	1,160	4.8	10.5	2.3	-	本発明
化学式40	528	(0.27, 0.39)	121	0.5	1.1	0.021	-	対 照

【0126】表2に見られるとおり、本例の有機EL素子は、いずれも、波長520nm付近の緑色域に発光極大を有し、TPTEによる発光が観察されなかったことから、TPTEの励起エネルギーが円滑にクマリン誘導体に移動したことが窺われた。発光の半値幅は85nmと充分狭く、CIEによるxy色度図上における色座標も、xが0.34、yが0.60と良好であった。これに対して、対照の有機EL素子は、色座標に見られるとおり、キナクリドン化合物の発光にTPTEからの発光が混ざり、結果的に、白緑色の弱い発光が観察されることとなった。これは、TPTEの励起エネルギーがキナクリドン化合物に円滑に移動しなかったことを示唆している。

【0127】表2に見られるとおり、本例の有機EL素子は、いずれも、室温において11mA/cm²で定電流駆動すると1,100cd/m²を超える発光輝度を示し、電力効率及び電流効率も、それぞれ、約5lm/W及び約11cd/Aと良好であった。これに対して、対照の有機EL素子の発光輝度は121cd/m²と弱く、本例の有機EL素子の十分の一程度に過ぎず、その結果として、電力効率及び電流効率も、それぞれ、0.5lm/W及び1.1cd/Aと低かった。

【0128】寿命についてみると、本例の有機EL素子は、初期輝度を2,400cd/m²に設定して室温で定電流駆動したところ、2時間強の寿命を示し、引き続き数時間発光させても、ダークスポットなどの非発光部分は観察されなかった。これに対して、対照の有機EL素子は、同様に試験したところ、0.02時間と著しく短寿命であった。

【0129】これらの事実は、この発明による有機EL素子発光剤がホスト発光剤としてTPTEを用いる緑色発光素子においても有用であることとともに、この発明のクマリン誘導体を用いることによって、苛酷な使用環境に耐え得る、長寿命にして高輝度、高効率の有機EL素子を実現できることを物語っている。

【0130】

【実施例10】〈表示パネル〉図2に概略的に示すのは、この発明の有機EL素子を主体とする単純マトリクス方式による表示パネルの一例(水平方向に20電極列、垂直方向に30電極列)であり、斯かる表示パネルは次のようにして作製することができる。

【0131】すなわち、先ず、実施例8の方法に準じてガラス製基板10の一侧にITO透明電極による陽極14を形成した後、湿式エッチング法により陽極14をス

ドライブ状に加工する。次いで、実施例8の方法に準じて正孔注入／輸送層16、発光層18を順次形成し、メカニカルマスクを用いて陰極20をストライプ状に形成した後、ガラス板(図示しない)と紫外線硬化樹脂により有機EL素子を封止する。なお、本例の表示パネルにおいては、使用時の温度上昇を抑えるべく、必要に応じて、陰極20の背面側に放熱板や冷却ファンなどの放熱手段を設けてもよい。

【0132】

【実施例11】〈情報表示機器〉図3のブロックダイアグラムに示すのは、実施例10の方法により作製した表示パネルを用いる情報表示機器の一例である。図3において、30は出力電圧4.5Vの直流電源であり、その出力端には二つの昇圧回路32、34が接続されている。昇圧回路32は5乃至12Vの範囲の直流電圧を供給することができ、その出力端はドライバ回路36へ接続されている。もう一方の昇圧回路34は、5Vの定電圧をマイクロコンピュータ38へ供給するためのものである。

【0133】マイクロコンピュータ38は、外部と信号のやりとりをするI/Oインターフェース38aと、プログラムなどを記録するROM38bと、各種のデータを記録するRAM38cと、各種の演算を実行するCPU38dとを含んでなる。マイクロコンピュータ38には、マイクロコンピュータ38へ8MHzのクロック信号を供給するクロック発生回路40と、二つの発振回路42、44がそれぞれ接続されており、その二つの発振回路42、44は、マイクロコンピュータ38へ、それぞれ、表示速度を制御する5乃至50Hzの信号と、走査周波数を制御する0.2乃至2kHzの信号を供給するためのものである。

【0134】48はこの発明の有機EL素子を主体とする表示パネルであり、ドライバ回路36、46を介してマイクロコンピュータ38へ接続されている。ドライバ回路36は、昇圧回路32からの直流電圧が表示パネルへ印加されるのを制御する回路であって、表示パネル48における垂直方向の電極列へ個別に接続される複数のトランジスタを含んでなる。したがって、このドライバ回路36におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタへ接続されている垂直方向の電極列へ昇圧回路32からの電圧が印加されることとなる。一方、ドライバ回路46は、表示パネル48の水平方向の電極列へ個別に接続される複数のトランジスタを含んでなり、ドライバ回路46におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタへ接続されている水平方向の電極列が接地されることとなる。

【0135】本例の情報表示機器は斯く構成されているので、マイクロコンピュータ38の指示にしたがってドライバ回路36、46におけるトランジスタがオンすると、表示パネル48の垂直方向及び水平方向における

対応する電極列間へ所定の電圧が印加され、その交点に位置する有機EL素子が発光することとなる。したがって、例えば、ドライバ回路46を適宜制御することによって水平方向の電極列を1列選択し、その電極列を接地しつつ、ドライバ回路36を適宜制御することによって垂直方向の電極列へ接続されたトランジスタを順次オンすれば、その選択された水平方向の電極列全体が水平方向に走査され、所与の画素が表示されることとなる。斯かる走査を垂直方向に順次繰り返すことによって、1画面全体を表示できる。なお、本例におけるドライバ回路36は、電極1列分のデータレジスタを有しているもので、この記録されているデータに基づいてトランジスタを駆動するのが好適である。

【0136】表示する情報は、表示の速度と周期に合わせて外部から供給するか、あるいは、例えば、文字情報などのように、一定のパターンを有する情報については、ROM38bにそのパターンをあらかじめ記憶させておき、これをデータとしてもよい。また、通常のNTSC方式によるテレビジョン放送を表示する場合には、まず、受信した信号を放送規格に基づく水平周波数、垂直周波数にしたがって水平同期信号及び垂直同期信号とに分離するとともに、映像信号を表示パネル48の画素数に対応したデジタル信号に変換する。これらの信号をマイクロコンピュータ38へ適宜同期させて供給することにより、テレビジョン放送を表示パネル48へ表示することができる。

【0137】

【発明の効果】以上説明したとおり、この発明は新規なクマリン誘導体の創製と、その産業上有用な性質の発見に基づくものである。この発明で用いるクマリン誘導体は、可視領域に発光極大を有し、励起すると可視光を発光し、しかも、ガラス状態において安定な薄膜を形成するうえに、熱安定性も大きいので、有機EL素子用発光剤として極めて有用である。また、この発明で用いるクマリン誘導体は、可視領域に吸収極大を有し、分子吸光係数も大きいので、有機EL素子による発光の色度を調節するための材料としても有用である。加えて、この発明で用いるクマリン誘導体は、公知の類縁化合物と比較して、いわゆる、発光の「濃度消光」を招来し難いことから、有機EL素子の発光層におけるホスト化合物との配合比をより大きくすることによって素子の発光輝度を高めたり、場合によっては、この発明によるクマリン誘導体のみをもって有効な発光層を構成することが可能となり、その結果として、有機EL素子に不可欠の要素と考えられていたゲスト化合物そのものを省略することによって、素子を構成する材料の点数や、素子を作製する工程を減じることができる実益がある。斯かるクマリン誘導体を用いるこの発明の有機EL素子は、発光効率や耐久性に優れているので、照明一般における発光体や、例えば、画像情報や文字情報などの情報を視覚的に表示

する多種多様の情報表示機器において極めて有利に用いることができる。

【0138】斯くも顕著な効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による有機EL素子の概略図である。

【図2】この発明による表示パネルの概略図である。

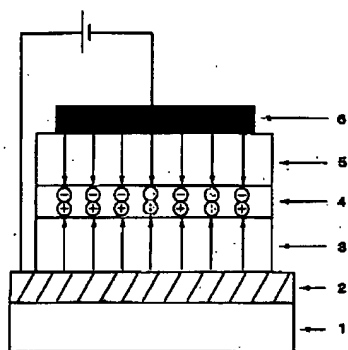
【図3】この発明による情報表示機器のブロックダイアグラムである。

【符号の説明】

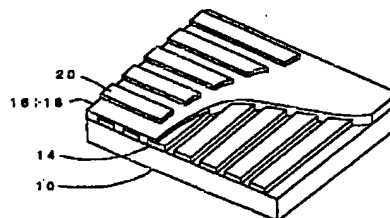
1、10 基板

2、14 陽極
3、16 正孔注入／輸送層
4、18 発光層
5 電子注入／輸送層
6、20 陰極
30 直流電源
32、34 昇圧回路
36、46 ドライバ回路
38 マイクロコンピュータ
40 クロック発生回路
42、44 発振回路
48 表示パネル

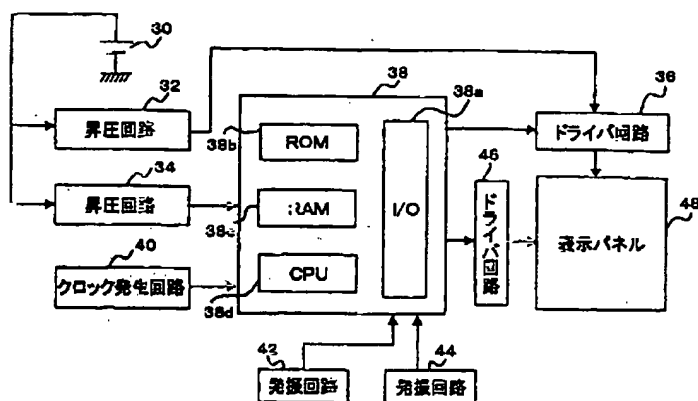
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 石田 奈津子

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内

(72)発明者 菅 貞治

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内

(23) 103-249372 (P2003-249372A)

(72) 発明者 藤川 久喜
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 多賀 康訓
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 AB14 DB03